

LXXXV.

Ueber die Zersetzung des Bromäthyls durch
Kali und Alkohol.

Von

Marcellin Berthellot.

(Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. tom. XXVI, p. 25.)

Wird Kaliumalkohol mit Jodäthyl zusammengebracht, so bildet sich nach Williamson gewöhnlicher Aether:



Williamson schliesst hieraus, dass ein Molekül Aether $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ aus der Vereinigung zweier Moleküle Alkohol $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ hervorgeht, und die doppelte Menge Kohlenstoff enthält. Diese Betrachtungsweise führte ihn zu der Darstellung der zusammengesetzten Aetherarten, die er erhielt, indem er z. B. Kaliumalkohol auf Jodmethyl oder Jodamyl reagiren liess:



Ich glaubte, dieselben Resultate würden auch eintreten, wenn man statt des Kaliumalkohols ein Gemisch von Alkohol und Kali anwendete.

In der That ist die Bildung des gewöhnlichen Aethers durch Einwirkung des Chloräthyls auf eine alkoholische Kalilösung schon längst von Balard angegeben worden.

Ich habe gefunden, dass auch bei Anwendung des Bromäthyls der gewöhnliche Aether gebildet wird. Erhitzt man Bromäthyl 8 bis 10 Stunden lang in geschlossenen Gefässen mit einer alkoholischen Kalilösung, so wird es vollständig zersetzt.

Ich suchte nun zu entscheiden, ob sich diese Aetherbildung mittelst einer alkoholischen Kalilösung von der Reaction Williamson's wesentlich unterscheidet. Die Entstehung des Aethers kann nämlich auf doppelte Weise erklärt werden:

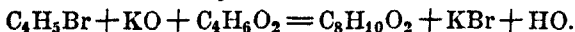
1) Das Bromäthyl vertauscht direct sein Brom gegen den Sauerstoff des Kalis:



Nach dieser Ansicht würde eine einfache Substitution stattfinden, und der Alkohol würde nur die Rolle eines gewöhnlichen Lösungsmittels spielen.

Hiernach würde sich die Aequivalenz des Bromäthyls $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}$ und des gewöhnlichen Aethers $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ ergeben; die bisher angenommene Formel des letzteren $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ wäre also beizubehalten.

2) Die Reaction kann aber auch durch die gleichzeitige Wirkung der drei gegenwärtigen Körper, des Alkohols, des Kalis und des Bromäthyls veranlasst sein:



Demnach entspräche der Vorgang den Reactionen Williamson's und die Formel des Aethers würde sein



Nach der ersten Erklärung liefert ein Aequivalent Bromäthyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}$ ein Aequivalent gewöhnlichen Aether $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$. Das Gewicht des angewendeten Alkohols ist ohne Einfluss; derselbe kann sogar durch irgend ein anderes Lösungsmittel des Kalis und Bromäthyls ersetzt werden, ohne dass die Reaction eine Veränderung erleidet.

Zufolge der zweiten Annahme liefert ein Aequivalent Bromäthyl ein Aequivalent Aether $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2 = 2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$, also doppelt so viel Aether als im ersten Fall. Der Alkohol tritt mit in die Reaction ein, die Menge desselben muss der Menge des Bromäthyls äquivalent sein; und, wenn man statt des Alkohols Holzgeist anwendet, so muss statt des gewöhnlichen Aethers Aethylmethyläther $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ gebildet werden.

Ich habe nun folgende Versuche angestellt:

1) 22 Grm. Bromäthyl wurden mittelst 15 Grm. Kali und 12 Grm. absoluten Alkohol zersetzt; nach sechs- bis achtstündiger Einwirkung bei 100° wurden 12 Grm. gewöhnlichen Aethers abdestillirt.

Wenn der Aether durch einfache Substitution des Broms durch Sauerstoff entstanden wäre, so würden 22 Grm. Bromäthyl $7\frac{1}{2}$ Grm. desselben gegeben haben. Wenn

aber der Alkohol an der Reaction mit Theil genommen hat, so mussten 22 Grm. Bromäthyl 15 Grm. Aether liefern.

Aus dem Versuche geht also hervor, dass der Alkohol bei der Reaction eine wesentliche Rolle spielt.

2) 6 Grm. Bromäthyl wurden bei 100° durch überschüssiges Kali und 2 Grm. absoluten Alkohol zersetzt.

Wenn der Alkohol bei der Reaction theilgenommen ist, so verlangen die 6 Grm. Bromäthyl wenigstens 2½ Grm. Alkohol; die angewendeten 2 Grm. können also nicht hinreichen und die Reaction muss unvollständig sein.

Der Versuch bestätigte dies. Nach 10- bis 12-stündiger Einwirkung bei 100° erhielt ich eine Flüssigkeit, welche leichter als Wasser war und aus einem Gemisch von gewöhnlichem Aether und unzersetztem Bromäthyl bestand.

Ein Ueberschuss von Kali kann also je nach der Menge des gegenwärtigen Alkohols in derselben Zeit und bei gleicher Temperatur das Bromäthyl vollständig oder nur theilweise zersetzen.

3) Bromäthyl giebt beim Erhitzen mit Kali und Holzgeist Aethylmethyläther. Dies beweist ebenfalls die Theilnahme des Lösungsmittels bei der Reaction und die Identität der Reaction mit den von Williamson angegebenen.

4) So wurde ich darauf geführt, mittelst Glycerin, Bromäthyl und Kali eine eigenthümliche, ätherartige Verbindung, das Diäthylin, C₁₄H₁₆O₆, darzustellen.

Die Bildung desselben wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Die Entstehung dieses Körpers ist insofern merkwürdig, als das Glycerin an der Reaction Theil nimmt, ohne dass es ein Lösungsmittel ist, denn es löst weder das Bromäthyl noch das Diäthylin.

Die angeführten Thatsachen scheinen mir zu beweisen, dass eine alkoholische Kalilösung dieselbe Wirkung auf Bromäthyl äussert, als der Kaliumalkohol. Durch die Anwendung des Kalis anstatt des Kaliums bei den Versuchen

Williamson's wird die Darstellung der von ihm entdeckten zusammengesetzten Aetherarten leichter und minder kostspielig werden.

Ueber die Reproduktion des Alkohols aus Aether.

Vor einiger Zeit habe ich nachgewiesen, dass gewöhnlicher Aether, wenn derselbe in verschlossenen Gefässen bis 360° mit Benzoësäure, Buttersäure, Palmitinsäure erhitzt wird, mit diesen Körpern Verbindungen eingeht und Benzoëäther, Butteräther und Palmitinäther liefert. Diese Aetherarten geben bei der Zersetzung durch Kali wieder Alkohol.

Die Reactionen sind vollständig, und es scheint sich kein Nebenprodukt zu bilden. Allein im Allgemeinen wird immer nur eine geringe Menge des angewendeten Aethers umgewandelt.

Ich habe versucht, diese Umwandlung zu vervollständigen, indem ich Schwefelsäure anwendete, welche die Aetherbildung sehr begünstigt.

Destillirt man ein Gemenge von 1 Gewichtstheil Aether mit 3 Theilen Buttersäure und 7 bis 8 Theilen Schwefelsäure, so geht Wasser, etwas Buttersäure und sehr viel Butteräther über. Zugleich entwickelt sich ölbildendes Gas. Die Reaction beginnt bei 170°; bei dieser Temperatur schwärzt sich das Gemisch und Butteräther und ölbildendes Gas fangen gleichzeitig an sich zu entwickeln. Die Temperatur steigt langsam bis 200°. Bei 215° verkohlt die ganze Masse und wird teigig; alsdann unterbreche ich die Operation.

Unter diesen Umständen gaben mir 10 Theile gewöhnlicher Aether:

17,9 Th. Buttersäureäther, entsprechend 5,7 umgewandelt. Aether				
und 2,1 „ ölbildendes Gas ^{*)} ,	„	2,7	„	„
		<hr/>		
		8,4		

^{*)} 1,5 Grm. Aether lieferten über Wasser 270. C.-C. Gas. 100 Th. dieses Gases reducirten sich bei der Behandlung mit Brom auf 6. Der Rückstand brannte mit der Flamme des Kohlenoxydgases. Zugleich schien sich schweflige Säure zu entwickeln.

Ein Sechstel des Aethers ist verloren gegangen oder hat eine besondere Zersetzung erlitten (schwarze Substanzen, Kohlenoxydgas). Der Verlust an Buttersäure, welche theils in freiem Zustande, theils als Butteräther aufgefangen wurde, betrug fast ein Viertel.

Der so erhaltene Butteräther ist fast vollkommen rein, er siedet fast durchgängig bei 119°. Wird er in verschlossenen Gefässen mit Kali behandelt, so geht die Zersetzung nur langsam vor sich und erfordert, wenn sie vollkommen sein soll, bei 100° 15 Stunden. Die destillirte Flüssigkeit gab mir mehrere Grammen Alkohol; sie ist flüchtig, entzündlich, besitzt charakteristischen Geschmack und Geruch, mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss und scheidet sich auf Zusatz von kohlensaurem Kali von demselben ab etc.

Schwefelsäure begünstigt also die Verbindung des Aethers und der Buttersäure und gestattet hiernach den grössten Theil (fast zwei Drittel) des ersteren in Alkohol umzuwandeln.

LXXXV.

Ueber die Constitution des Tannin und der Gallussäure.

Von

E. Robiquet.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. tom. XXVI, p. 29.*)

In meinen früheren Untersuchungen habe ich unentschieden gelassen, ob das Tannin mit der Gallussäure einfach isomer, oder ob es eine Verbindung der Gallussäure mit einem dem Zucker oder Gummi analogen Kohlehydrat ist. Folgende Thatfachen, welche ich beobachtet habe, waren nicht geeignet, die Frage zu entscheiden, denn, welche Methode man auch anwenden mag, um das